

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : <b>C08K 5/00, 5/12, 5/20, C07C 69/017</b>		A1	(11) International Publication Number: <b>WO 00/52089</b> (43) International Publication Date: 8 September 2000 (08.09.00)
(21) International Application Number: <b>PCT/EP99/01429</b>		(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) International Filing Date: 5 March 1999 (05.03.99)		Published <i>With international search report.</i>	
(71) Applicant ( <i>for all designated States except US</i> ): UNIVERSITÄT BAYREUTH [DE/DE]; Universitätsstrasse 30, D-95440 Bayreuth (DE).			
(72) Inventors; and			
(75) Inventors/Applicants ( <i>for US only</i> ): SCHMIDT, Hans-Werner [DE/DE]; Lisztstrasse 26, D-95444 Bayreuth (DE). SCHILDBACH, Thomas [DE/DE]; Egerländerstrasse 8, D-95505 Immenreuth (DE).			
(74) Agent: RICKER, Mathias; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).			

(54) Title: NUCLEATORS FOR CRYSTALLIZABLE THERMOPLASTIC POLYMERS

(57) Abstract

Disclosed are compositions comprising nucleators for crystallizable thermoplastic polymers and, in particular, chemical compounds used as nucleators that comprise moieties that are capable of forming intermolecular hydrogen bonds and that are thermally stable, and the use thereof.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-538255

(P2002-538255A)

(43)公表日 平成14年11月12日(2002.11.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	4 F 0 7 1
C 08 J 5/00		C 08 J 5/00	4 J 0 0 2
C 08 K 5/00		C 08 K 5/00	4 J 0 3 8
C 08 L 23/00		C 08 L 23/00	
C 09 D 7/12		C 09 D 7/12	

審査請求 未請求 予稿審査請求 有 (全 50 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-602710(P2000-602710)
(86) (22)出願日	平成11年3月5日(1999.3.5)
(85)翻訳文提出日	平成13年9月5日(2001.9.5)
(86)国際出願番号	PCT/EP99/01429
(87)国際公開番号	WO00/52089
(87)国際公開日	平成12年9月8日(2000.9.8)

(71)出願人 チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド  
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
スイス国, 4057 パーゼル, クリベツクシユトラーセ 141

(72)発明者 シュミット, ハンス-ヴェルナー  
ドイツ連邦共和国, デー-95444 バイロイト, リストシュトラーセ 26

(72)発明者 シルトバッハ, トーマス  
ルクセンブルク国, 8479 アイシェン, シテ ベッテンヴィス 15

(74)代理人 弁理士 莊 純夫 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶性熱可塑性ポリマーのための核剤

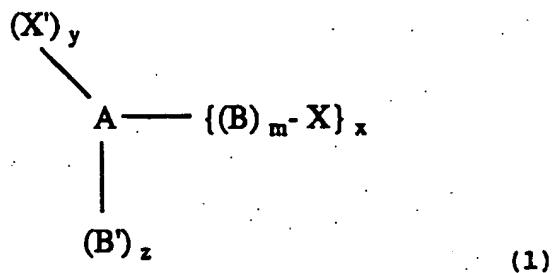
(57)【要約】

結晶性熱可塑性ポリマーのための核剤、特に分子間水素結合を形成できる部分を含み、熱安定性な核剤からなる組成物ならびにその使用法を開示する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 結晶性熱可塑性ポリマーおよび(ii) 1種以上の式

## 【化1】



(式中、xは2ないし7の整数を表し；

yは0ないし4の整数を表し；

zは0ないし4の整数を表し；

x+y+zの合計が3ないし7の整数に等しく

mは1ないし3の整数を表し、

そしてAは部分B、B'もしくはX'、またはそれらの組合せと共有結合している中心であり；前記部分BおよびB'は1つ以上の分子間水素結合を形成し得る少なくとも1つの単位からなり；部分XおよびX'は前記結晶性熱可塑性ポリマーに対して相溶性であり；XはBと共有結合している。)で表される核剤からなる組成物。

【請求項2】 前記中心Aは、炭素原子、窒素原子、リン原子、ホウ素原子およびケイ素原子であって、それらに連結する1つ以上の芳香族、脂環式、脂肪族の、アルケン、アルキン、ジエン、エーテル、チオエーテルまたはケトン結合、ならびにそれらの組合せにより置換され得るもの；非置換のもしくは置換された、単環式および縮合された、4, 5, 6もしくは7員芳香族または脂環式炭素環であって、それらの環は窒素原子、硫黄原子および酸素原子のようなヘテロ原子の1つ以上、ならびにそれらの組合せを含み得、1つ以上の芳香族、脂環式、脂肪族の、アルケン、アルキン、ジエン、エーテル、チオエーテルまたはケトン結合ならびにそれらの組合せにより置換され得るもの、よりなる群から選択され

る請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記部分Bは各々の場合に同じかまたは異なって、エステル、チオエステル、エーテル、チオエーテル、ケトン、第二および第三アミン、アミド、イミド、イミン、アゾ、アゾキシ、尿素、ウレタン、チオウレタンおよびスルホンアミドよりなる群から選択される1つ以上の単位からなる請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 前記部分B'は各々の場合に同じかまたは異なって、1つ以上のカルボン酸およびスルホン酸、アルコール、フェノール、チオール、アミン、アセトアミド、シアノおよびヒドラジン基よりなる部分群から選択される請求項1ないし3のいずれか一項記載の組成物。

【請求項5】 前記部分XおよびX'がキラルであるかまたはキラルでなくともよく、各々の場合に同じかまたは異なって：H、各々1ないし20個の炭素原子を有する線状または枝分かれしたアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルキルチオ基、アルキルチオアルキル基；アルキルまたはアルコキシの各々が1ないし20個の炭素原子を有する、線状または枝分かれしたアルキルアリール基、アリールアルキル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシアルキル基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルボン酸；1つ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ジアゾ基、またはエポキシ部分により置換された1ないし20個の炭素原子を有するアルキル基；1つ以上の、置換されたまたは非置換の单環式および縮合した3, 4, 5, 6もしくは7員芳香族および脂環式炭素環であって、窒素原子、硫黄原子、スルフィニル基、スルホニル基もしくは酸素原子よりなる1つ以上のヘテロ原子、またはそれらの組合せを含むことができる環、よりなる群から選択される請求項1ないし4のいずれか一項記載の組成物。

【請求項6】 前記組成物はその結晶化のピーク温度が、前記結晶性熱可塑性ポリマーの結晶化のピーク温度より少なくとも3℃高いことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一項記載の組成物。

【請求項7】 前記組成物は、該組成物のポリマーの球晶の大きさが前記核剤を含まないそのままの結晶化熱可塑性ポリマーの球晶の大きさの50%以下で

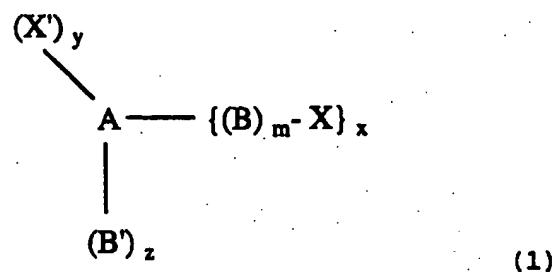
あることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか一項記載の組成物。

【請求項8】 請求項1ないし6のいずれか一項で定義された1種以上の核剤約0.001重量%ないし約20重量%の一定量を添加することからなる結晶性熱可塑性ポリマーの結晶化速度を高める方法。

【請求項9】 フィルム、繊維、容器、塗料、成形部品(parts)、膜、棒材、管、織物、および、発泡体よりなる群から選択される請求項1ないし7のいずれか一項記載の組成物からなる造形物。

【請求項10】 一般式

【化2】



(式中、A、B、B'、X、X'、m、x、yおよびzは請求項1において定義された意味であり、Aは置換されたまたは非置換のトリフェニルアミンを表し；Bはアミド単位よりなり、yおよびzは0に等しい。)で表される化合物であつて、但し、化合物4, 4', 4" - ト里斯(ステアロイルアミノ)トリフェニルアミンは除かれる化合物。

【請求項11】 結晶性熱可塑性ポリマーのための核剤として請求項1ないし5のいずれか一項に定義された式(1)で表される化合物の使用。

【請求項12】 a) ポリエチレン、立体規則性ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレンコポリマーよりなる群から選択される1種以上のポリオレフィン；ならびに

b) 1種以上の式(1)による核剤であつて、式中、

i) 中心Aは窒素原子およびリン原子よりなる群から選択された单一原子；またはAは非置換のまたは置換された、单環式または縮合された5もしくは6員複素環式芳香族または非芳香族環であつて、該環は炭素原子と、窒素原子、硫黄原子

もしくは酸素原子のような原子の1つ以上またはそれらの組合せを含む環でありならびに

i i) 各々の場合に同じであり、アミドまたは尿素よりなる部分B；あるいは各々の場合に同じでなくかつ少なくとも2つのアミド、ならびにエステルおよび尿素よりなる群から選択された少なくとも1つの部分よりなる部分B；あるいは各々の場合同じでなくかつ少なくとも2つの尿素、ならびにエステルおよびアミドよりなる群から選択された少なくとも1つの部分よりなる部分B、

i i i) xは3を表し；yは整数0または1を表し；zは整数0または1を表し；mは整数1または2を表す、核剤からなる熱可塑性ポリマー組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、結晶性熱可塑性ポリマーのための核剤、特に分子間水素結合を形成することができる部分を含み、および熱に安定な核剤を含む組成物、ならびにその使用法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

核剤および透明剤は、加工サイクル時間を減少させ、または様々な光学的および機械的特性のような改良された物理化学的特性を与え、ならびに成形収縮を減少させるために、結晶性熱可塑性ポリマーと組合せて工業上の実際面で一般的に使用されている。核剤と透明剤の入念なリストは例えば米国特許第3, 367, 926号明細書、Plastics Additives Handbook (4th Ed., Hanser社、ミュンヘン、1990、p 863) に見つけることができる。技術的によく知られている代表的な核剤は、脂肪族または芳香族カルボン酸の金属塩、芳香族塩、芳香族リン化合物の金属塩、キナクリドン、顔料、融点を持つポリマー、樹枝状の枝をもつ高度に枝分かれしたポリマー（デンドリマー）、およびチョーク、セッコウ、クレー、カオリン、マイカ、タルクおよびシリケートならびにそれらの組合せ（米国特許第5, 278, 216号明細書、米国特許第5, 137, 973号明細書、米国特許第4, 749, 736号明細書、米国特許第4, 694, 064号明細書、米国特許第4, 338, 228号明細書、米国特許第3, 852, 237号明細書；U. Johnsen and K.-H. Moos, Angew. Makromol. Chem. vol. 74, p.1 (1978); A. Wlochowicz and M. Eder, Angew. Makromol. Chem. vol. 171, p.79 (1989); H.N. Beck, J. Appl. Polym. Sci., vol. 11, p.673(1967); F.L. Binsbergen, Polymer, vol. 11, p. 253(1970)等である。更に、German Offenlegungsschrift 1951 632は固体の、結晶性芳香族カルボキシルイミドージフタルイミドおよびN-置換芳香族カルボキシルイミドージフタルイミドの使用を開示する。

**【0003】**

より最近、開発された核剤および透明剤は、ポリマー溶融物中に溶解され (R. Schlotmann and R. Walker, *Kunststoffe*, vol. 86, p.1002 (1996))、これらの添加剤の分散を改善するのに有効であることが見出されている。もっともよく知られるものはD-ソルビトールに基づく化合物となっており、それはポリヒドロキシアルデヒド、ポリヒドロキシケトンまたはそれらに加水分解することのできる化合物として定義される炭水化物の一般的な化合物の系統に属している (R.T. Morrison and Robert Neilson Boyd, *Organic Chemistry*, 2nd. Ed., (Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1966, p. 983)。1, 3-2, 4-ジ(ベンジリデン)-D-ソルビトール (Millad 3905, Milliken Chemical Co.) ; 1, 3-2, 4-ジ(4-トリリデン)-D-ソルビトール (Millad 3490, Milliken Chemical Co.) ; 1, 3-2, 4-ジ(4-エチルベンジリデン)-D-ソルビトール (N-4, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) を含むソルビトールに基づく幾つかの商業的な核剤がある。米国特許第5, 574, 174号明細書；米国特許第5, 198, 484号明細書；および国際公報WO 95/13317はソルビトール誘導体の製造および使用方法について開示している。米国特許第4, 294, 747号明細書はベンズアルデヒドおよびその誘導体の多価アルコールアセタールを開示している。米国特許第5, 216, 051号明細書はトリアセタールポリオール化合物を開示する。フェニルホスフェート化合物と組合せるジベンジリデンソルビトール (米国特許第4, 016, 118号明細書) の使用は米国特許第4, 585, 817号明細書に開示されている。広く商業的に適用されているにも関わらず、核剤および透明剤としての炭水化物に基づく化合物に関する多くの難点が存在する。第一にソルビトールベースの核剤の製造および精製は厄介である。例えばポリオレフィン樹脂におけるソルビトール透明剤の使用に関する他のよく知られた難点はこれらの樹脂から製造される製品において白点として現われる小さい泡を形成することである (米国特許第5, 198, 484号明細書)。最後に、他の欠点の中でもは、残念ながら、この類の材料には本質的な、不満足な温度安定性がある。

## 【0004】

従って、熱可塑性ポリマーの加工性および物理化学特性を高めるのに有益な、

有効な核剤に対する要望が引き続き存在する。

【0005】

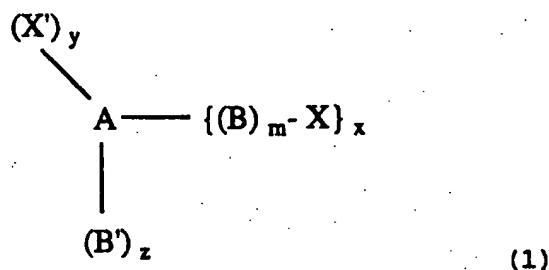
分子間水素結合を形成することができる部分を含むある一定の有機化合物が結晶性熱可塑性ポリマーのための有効な核剤であるが、但し、これらの化合物はまた熱可塑性ポリマーに相溶な部分も含むことが今や見出された。

【0006】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明は (i) 1種以上の、分子間水素結合を形成できる部分を含む核剤と、(ii) 1種以上の、結晶性熱可塑性ポリマーからなる組成物であって、それは慣用の添加剤および充填剤を任意に含むことも可能な組成物に関する。特に本発明は (i) 結晶性熱可塑性ポリマーおよび (ii) 1種以上の、式

【化3】



(式中、xは2ないし7の整数を表し；

yは0ないし4の整数を表し；

zは0ないし4の整数を表し；

x+y+zの合計が3ないし7の整数に等しく

mは1ないし3の整数を表し、

そしてAは部分B、B'もしくはX'、またはそれらの組合せと共有結合している中心であり；前記部分BおよびB'は1つ以上の分子間水素結合を形成し得る少なくとも1つの単位からなり；部分XおよびX'は前記結晶性熱可塑性ポリマーに対して相溶性であり；XはBと共有結合している。)で表される核剤からなる組成物に関する。

**【0007】**

本発明の他の態様は結晶性熱硬化性ポリマーと、分子間水素結合を形成し得る部分および結晶性熱可塑性ポリマーに相溶な部分を含む核剤よりなる組成物に関する。

**【0008】**

本発明の別の態様は、溶融物からの冷却の際に、それらの結晶化のピーク温度はそのままの(neat)、即ち核剤を含まない熱可塑性ポリマーの結晶化のピーク温度よりも少なくとも約3℃より高いことを特徴とする、結晶性熱可塑性ポリマーおよび核剤よりなる組成物に関する。

**【0009】**

さらに他の態様は、溶融物からの冷却後、該結晶化されたポリマーの球晶の大きさがそのままの結晶化された熱可塑性ポリマーの球晶の大きさの50%以下であることを特徴とする結晶性熱可塑性ポリマーおよび核剤よりなる組成物に関する。

**【0010】**

本発明のまた他の態様は、そのままの結晶化された熱可塑性ポリマーと比較した場合減少した曇り度(haze)である結晶性熱可塑性ポリマーおよび1種以上の核剤よりなる組成物に関する。

**【0011】**

本発明のまたさらに他の態様は、熱安定性が高められた結晶性熱可塑性ポリマーおよび1種以上の核剤よりなる組成物に関する。

**【0012】**

本発明のまたその他の態様は、結晶性熱可塑性ポリマーの溶融物の結晶化速度を高める新規な方法であって、本発明の前記核剤の有効量を前記溶融物に添加することからなる方法並びにその新規な方法に基づいて製造された生成物に関する。

。

**【0013】**

本発明のまたその他の目的は、本発明の前記核剤の有効量を含む結晶性熱可塑性ポリマーから製造された製品を提供することである。

**【0014】**

本発明から生じる利点は結晶性熱可塑性ポリマーの加工時間の減少である。さらに、本発明に従って作成されたポリマーは相対的に改善された熱的、光学的および／または機械的特性を特徴とするものである。他の本発明の目的、利点および新規な特徴は以下の本明細書において明らかにされるであろうし、一部は下記を検討することにおいて当業者に明らかになるであろうし、または本発明の実施によって習得され得る。本発明の目的および利点は添付される請求の範囲において特別に主張された手段および組合せによって理解されそして達成され得るものである。

**【0015】**

本発明は、以下の本発明の詳細な説明および付属している図面においてさらに完全に理解され、およびさらなる利点が明らかになるであろう。前記図面中、

：

図1は、核剤を含まないアイソタクチックポリプロピレンのフィルムの光学顕微鏡写真である。前記フィルムは210°Cで圧縮成形され、次いで10°C/分の割合で冷却され104°Cで結晶化した。倍率120倍。

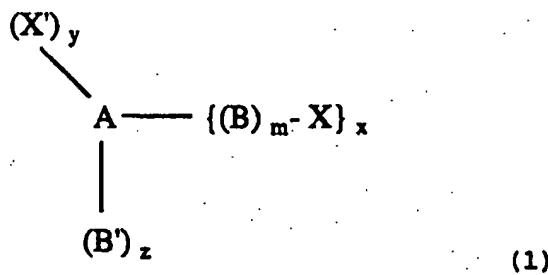
図2は、0.75重量%の核剤であるトリス[3,4-ビス(デシルオキシ)フェニレン-カルボニルイミノ-1,4-フェニレン]アミン(以下、表1の化合物I-1ともいう。)を含むアイソタクチックポリプロピレンのフィルムの光学顕微鏡写真である。前記フィルムは210°Cで圧縮成形され、次いで10°C/分の割合で冷却され104°Cで結晶化した。倍率120倍。

図3は本発明による化合物の高められた熱安定性を示す、窒素下で表1中の化合物I-5(3)および化合物I-7(2)およびMild3988(1)について行われた熱重量分析(TGA)記録を示したものである。

**【0016】****【発明の実施の形態】****核剤**

本発明による結晶性熱可塑性ポリマーのための核剤は以下の一般式

**【化4】**



(式中、 $x$ は2ないし7の整数を表し；  
 $y$ は0ないし4の整数を表し；  
 $z$ は0ないし4の整数を表し；  
 $x + y + z$ の合計が3ないし7の整数に等しく  
 $m$ は1ないし3の整数を表す。)で表されるものである。

#### 【0017】

式(I)中、Aは部分B、B'もしくはX'、またはそれらの組合せと共有結合している中心であり；前記部分BおよびB'は1つ以上の分子間水素結合を形成し得る少なくとも1つの単位からなり；部分XおよびX'は前記結晶性熱可塑性ポリマーに対して相溶性であり；XはBに共有結合している。中心部分Aの役割は複数の部分B、B'、またはX'およびその組合せと連結するための手段であって、それは結晶性熱可塑性ポリマーの核形成を引き起こす構造の形成に有利である手段を提供する。

#### 【0018】

本発明による好ましい結晶性熱可塑性ポリマーのための核剤は図式(1)中、  
 $x$ は3ないし6の整数を表し；  
 $y$ は0ないし3の整数を表し；  
 $z$ は0ないし2の整数を表し；  
 $x + y + z$ の合計が3ないし7の整数に等しく  
 $m$ は1または2の整数を表すものである。

前記本発明による好ましい核剤のなかでより好ましいのは図式(1)中、  
 $x$ は3ないし4の整数を表し；  
 $y$ は0ないし2の整数を表し；

$z$  は 0 または 1 の整数を表し；

$x + y + z$  の合計が 3 ないし 6 の整数に等しく

$m$  は 1 または 2 の整数を表すものである。

最も好ましい本発明による結晶性熱可塑性ポリマーのための核剤は図式(1)中、

$x$  は 3 を表し；

$y$  は 0 ないし 2 の整数を表し；

$z$  は 0 または 1 の整数を表し；

$x + y + z$  の合計が 3 ないし 6 の整数に等しく

$m$  は 1 または 2 の整数を表すものである。

#### 【0019】

本発明による核剤の前記中心 A として有用な部分の実例は、炭素原子、窒素原子、リン原子、ホウ素原子およびケイ素原子であって、それらに連結する 1 つ以上の芳香族、脂環式、脂肪族の、アルケン、アルキン、ジエン、エーテル、チオエーテルまたはケトン結合、ならびにそれらの組合せをもつかまたはもたないもの；非置換のもしくは置換された、単環式および縮合された、4, 5, 6 もしくは 7 員芳香族および脂環式炭素環であって、それらの環は窒素原子、硫黄原子および酸素原子のようなヘテロ原子の 1 つ以上ならびにそれらの組合せを含み得、かつそれらに連結する 1 つ以上の芳香族、脂環式、脂肪族の、アルケン、アルキン、ジエン、エーテル、チオエーテルまたはケトン結合ならびにそれらの組合せをもつかもたない環である。

#### 【0020】

好ましい部分は、炭素原子および窒素原子であって、それらに連結する 1 つ以上の芳香族、脂環式または - $(C_6H_5)_p$ - 結合（式中、 $p$  は 1 または 2 を表す。）、ならびにそれらの組合せをもつかまたはもたないもの；非置換のもしくは置換された、単環式および縮合された、5 もしくは 6 員芳香族または脂環式炭素環であって、それらの環は窒素原子、硫黄原子および酸素原子のような 1 つ以上のヘテロ原子、ならびにそれらの組合せを含み得、それらと連結する 1 つ以上の芳香族、脂環式または - $(C_6H_5)_p$ - 結合（式中、 $p$  は 1 または 2 を表す。）、な

らびにそれらの組合せをもつかまたはもたない環である。

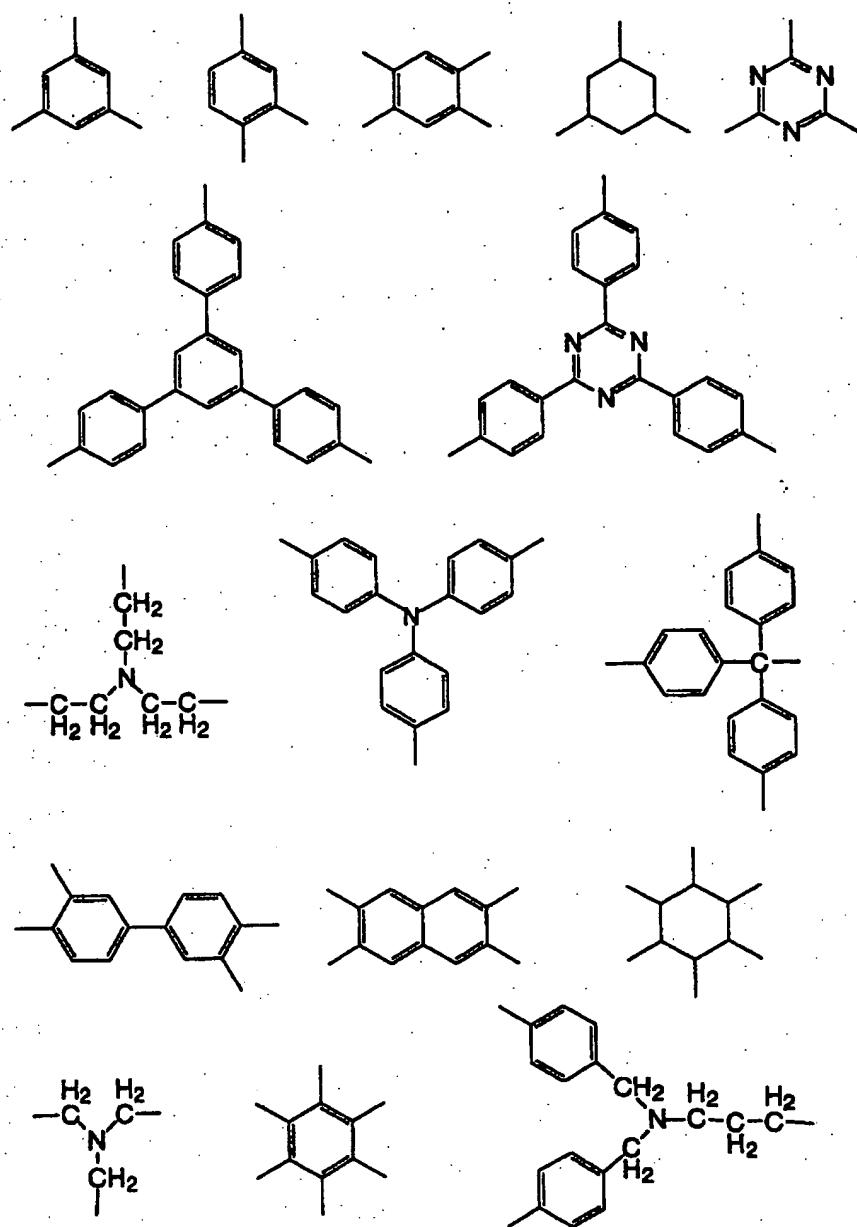
【0021】

前記好ましい部分の中でより好ましい部分は、炭素原子および窒素原子であつて、それらに結合する1つ以上の芳香族または脂環式の結合、ならびにそれらの組合せをもつもの；非置換または置換された、単環式および縮合された6員芳香族または脂環式炭素環であって、それらの環は1つ以上の窒素原子を含み得、それらと結合する1つ以上の芳香族、脂環式または $-(CH_2)_p-$ 結合（式中、pは1または2を表す。）、ならびにそれらの組合せをもつまたはもたない環である。

【0022】

本発明による核剤の中心Aとして有用なより好ましい部分のうち最も好ましいものは、置換されていてもまたはされていなくてもよい以下の構造をもつものである：

【化5】



【0023】

本発明による核剤の部分BおよびB'は、それらが一部分である核剤分子間で1つ以上の分子間水素結合を形成することのできる部分である。本明細書では、水素結合は水素原子と、小さい原子半径、例えばフッ素原子、酸素原子および窒素原子のような、より少ない範囲では、塩素原子および硫黄原子の強い電気陰性

度をもつ元素との間の静電気的相互作用による結合と定義される (Lehrbuch der Organischen Chemie, H. Beyer; Hirzel, Stuttgart, 1976, p.105, 106)

。部分BおよびB'の機能は結晶性熱可塑性ポリマーの核剤に対し有利な構造の形成を引き起こしそして進めそして安定化するものである。

#### 【0024】

部分Bの実例は各々の場合同じかまたは異なって、エステル、チオエステル、エーテル、チオエーテル、ケトン、第二および第三アミン、アミド、イミド、イミン、アゾ、アゾキシ、尿素、ウレタン、チオウレタンおよびスルホンアミド等である。

#### 【0025】

各々の場合同じかまたは異なっていてよい好ましい部分Bは、アミド、イミド、イミン、尿素、ウレタン、チオウレタンおよびスルホンアミド等の中から選択された1つ以上の単位よりなるものである。好ましい部分の中で、各々の場合同じかまたは異なっていてよいより好ましい部分Bは、アミド、イミドおよびスルホンアミドの中から選択される1つ以上の単位よりなる。特別に好ましいものはアミド単位よりなるものである。

#### 【0026】

各々の場合同じかまたは異なっていてよい好ましい部分B'の実例は、カルボン酸、スルホン酸のような酸、アルコール、フェノール、チオール、アミン、アセトアミド、シアノ基、ヒドラジン等よりなる部分である。

#### 【0027】

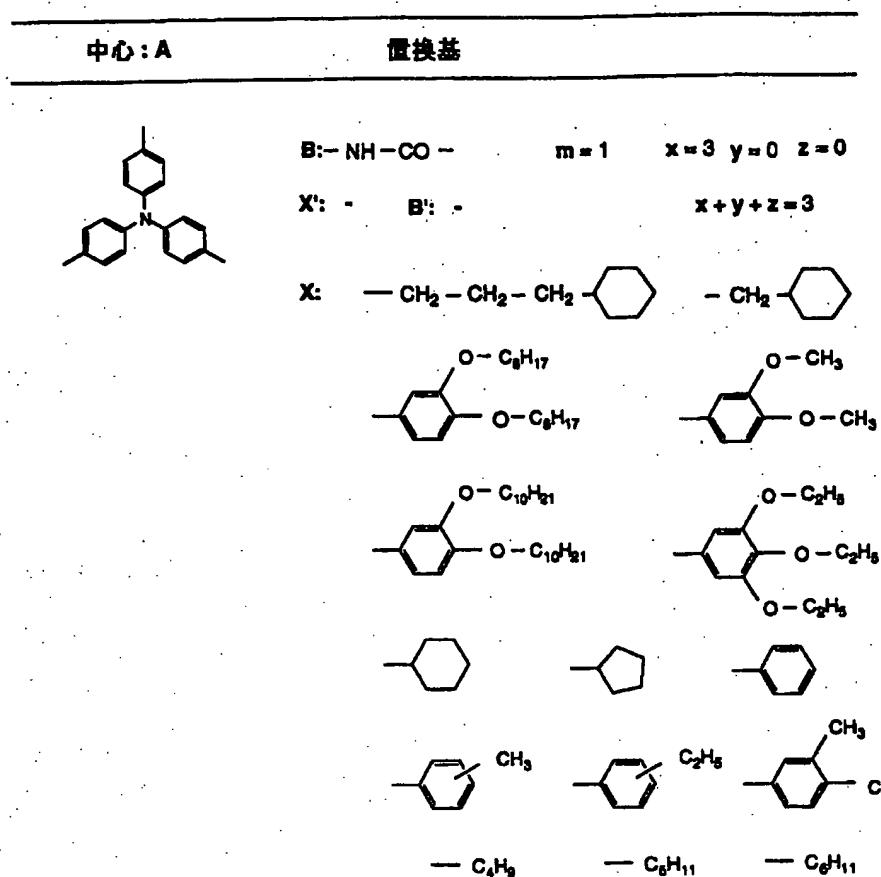
本発明による結晶性熱可塑性ポリマーのための核剤は、その機能が結晶性熱可塑性ポリマーに相溶性であり、そして該結晶性熱可塑性ポリマー内に核剤が分散するのを助ける、部分XおよびX'を含む。そのため、部分XおよびX'の特別な化学特性の選択は結晶性熱可塑性ポリマーの選択に依存する。一般に極性特性の部分XおよびX'を含む核剤は、極性の基を含むより極性の熱可塑性ポリマーと組合せて使用される。より少ない極性部分XおよびX'を含む核剤は極性基のごくわずかまたは含まない、より低い極性の熱可塑性ポリマーと組合せて使用される。一般に部分XおよびX'は、キラルであるかまたはキラルでなくてもよく

、各々の場合に同じかまたは異なって：H、各々1ないし20個の炭素原子を有する線状または枝分かれしたアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルキルチオ基、アルキルチオアルキル基；アルキルまたはアルコキシの各々が1ないし20個の炭素原子を有する、線状または枝分かれしたアルキルアリール基、アリールアルキル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシアルキル基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルボン酸；スルホン酸、カルボン酸、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ジアゾ基、またはエポキシ部分の1つ以上により置換された1ないし20個の炭素原子を有するアルキル基；1つ以上の、置換されたまたは非置換の单環式および縮合した3，4，5，6もしくは7員芳香族および脂環式炭素環であって、窒素原子、硫黄原子、スルフィニル基、スルホニル基もしくは酸素原子よりなる1つ以上のヘテロ原子を含むことができるもの例えばチオフェニル、ピロリル、フラニル、ピリジニルであるもの、またはそれらの組合せを含むことができる環；よりなる群から選択される。

#### 【0028】

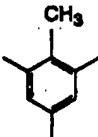
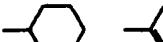
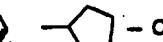
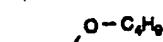
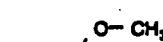
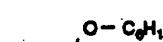
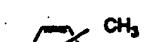
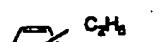
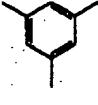
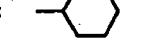
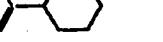
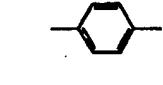
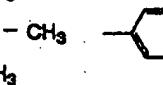
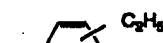
本発明の最も好ましい具体例は、核剤が以下に示す群から選択されるものからなる：

#### 【表1】



【0029】

【表2】

中心 : A	置換基
	
	B: - NH - CO -      m = 1      x = 3   y = 0   z = 0
X: -	B': -      x + y + z = 3
X:	   - CH <sub>2</sub> - 
	 
	 
	 
	 
	  
	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
中心 : A	置換基
	
	B: - CO - NH -      X: -      B': -
X:	  
	 
	 
	 
	— C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
	  

その使用の実例として、ならびにさらなる案内のため、上記構造はまた図式(1)の表記によってもまた与えられる。好ましくは上記核剤は、アイソタクチックポリプロピレンおよびそのコポリマーのような弱いまたは非極性結晶性熱可塑性ポリマーと組合せて使用される。

#### 【0031】

本発明による核剤は核剤の正確な構造に依存して広く変動し得る溶融温度のような熱特性をもつ。本発明による実際の使用のために、核剤は好ましくは、固化温度、即ち溶融または溶解された核剤が分子凝集体または固体を形成する温度または温度範囲が、本発明の核剤の不在下に結晶性熱可塑性ポリマーが結晶化する温度と等しくまたはそれを超える温度を有するものである。

#### 【0032】

本発明からとりわけ除かれるのは炭水化物に基づくものまたは炭水化物単位に基づく構造体例えば、ソルビトールまたはその誘導体である。このような構造体は一般的によく知られており、限られた熱安定性という欠点をもち、およびそのため、特に一般的に高い加工温度を要求する高溶融温度または軟化点をもつ結晶性熱可塑性ポリマーのための核剤または透明剤として限られた使用となるものである。これに比べ、本発明による組成物は、代表的には230℃より上の高い分解温度をもつ。

#### 【0033】

一般構造式(1)で表される化合物の幾つかは従来技術に開示されている。例えばYasudaらはN, N', N" -トリステアリルトリメサミドの製造を記載している(Chem.Letters, vol. 7, p.575(1996))。同様に記載されているものは4, 4', 4" -トリス(ステアロイルアミノ)-トリフェニルアミンである(Y. Yasuda, Y. Takebe, M. Fukumoto, H. InadaおよびY. Shirota, Adv. Mat., vol. 8, p740(1996))。しかし、結晶性熱可塑性ポリマーとの組合せにおいてこのような化合物の使用、とりわけ結晶性熱可塑性ポリマーのための核剤としてのそれらの使用は開示も提案もなされていない。

#### 【0034】

結晶性熱可塑性ポリマーに添加される本発明による核剤の量は"有効量"であ

る。本明細書において使用されるように場合、”有効量”はポリマーの結晶化ピーク温度を少なくとも3℃増加させるのに十分な量である。このような量は、通常は慣用的な核剤の量に相当する量であろう。本発明の好ましい態様においては、使用される核剤の量は組成物中のポリマーの総量に基づいて約0.005重量%ないし約20重量%であり、特に好ましい態様では、前述のベースに基づき約0.005重量%ないし約10重量%である。これらの特に好ましい態様の中で最も好ましいものは、使用される核剤の量が本発明による組成物中のポリマーの総量に基づいて約0.005重量%ないし約5重量%のものである。

#### 【0035】

本発明による組成物は、前記熱可塑性ポリマー組成物のポリマー球晶の大きさが代表的には本発明の核剤を含まないそのままの結晶化熱可塑性ポリマーの球晶の大きさの50%以下であり、その結果前者は後者と比較してより低い曇り度であることを特徴とする。

#### 【0036】

##### 結晶性熱可塑性ポリマー

本発明の実施に使用するための前記熱可塑性ポリマーは大変多様であり、特に本発明の組成物からなる製品の最終的な用途のために選択される。そのため、本発明に有用な結晶性熱可塑性ポリマーは通常プラスチック製品に使用される全ての熱可塑性ポリマーおよびコポリマーを含む。有用な結晶性熱可塑性ホモポリマーまたはコポリマーはポリオレフィン、例えばポリエチレン、立体規則性ポリプロピレンおよびエチレン-プロピレンコポリマー、立体規則性ポリスチレン、ポリノルボルネン、ポリイソブチレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ(3-メチル-1-ブテン)、ポリ(1-ペンテン)、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(5-メチル-1-ヘキセン)、ポリ(2-メチルスチレン)、ポリ(4-メトキシスチレン)等、ならびにそれらのコポリマー、芳香族または脂環式ポリオキシド例えば、ポリオキシメチレン、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(テトラ-メチレンオキシド)、ポリ(プロピレンオキシド)、ポリフェニレンオキシド、ポリスルフィド例えば、ポリ(プロピレンスルフィド)等、ならびにそれらのコポリマー、芳香族、脂環式および芳香族-脂環式ポリ

アミド、例えばナイロン6、ナイロン12、ナイロン6.6、ナイロン6.10等、芳香族、脂環式および芳香族-脂肪族ポリエステル、例えばポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレート)、ポリビニル(ビニルアルコール)、ポリカーボネートである。

#### 【0037】

上記必須の成分に加えて、本発明による組成物は所望により、通常熱可塑性樹脂と共に使用される添加剤である1種以上の他の成分を含むことができる。このような任意の成分は充填剤、強化成分、可塑剤、分散助剤、耐衝撃性改良剤、連鎖延長剤、着色剤、離型剤、金属奪活剤、酸化防止剤、光安定剤、潤滑剤、帯電防止剤、難燃剤、蛍光増白剤、生物安定剤(biostabilizer)、化学発泡剤、架橋剤、および別の核剤を含む。これらの任意の成分は当業者によく知られたものであり、そして標準的な教科書およびハンドブック例えばプラスチック添加剤ハンドブック(4版、Hanser社、ミュンヘン、1990)に記載されている。

#### 【0038】

本発明による組成物は必須成分および他の任意成分を常用される配合手段を使用してできる限り均一にブレンドまたは混合することにより製造できる。適当な配合手段、例えば押出、バッチブレンド等は、技術的によく知られており、本明細書では詳しくは記載しない。また、種々の成分の全てまたは一部分は溶融物または適当に選択された溶媒中にマスターバッチにするかまたはプレブレンドすることができる。

#### 【0039】

本発明による組成物は、改善された透明性および機械特性の、ならびに減少されたサイクル時間で製造される、フィルム、繊維、容器、塗料、成形部品(parts)、膜、棒材、管、織物、および、発泡体等の製造に極めて適当である。従って本発明はさらに結晶性熱可塑性ポリマーの結晶化速度を高める方法であって、1種以上の核剤の約0.001重量%ないし約20重量%の量の添加によって上記造形物を得ることからなる方法に関する。

#### 【0040】

特別な態様では、本発明の組成物は以下の組合せからなる：1種以上のポリオレフィン例えば、ポリエチレン、立体規則性ポリプロピレンおよびエチレン-ブロピレンコポリマー；および

1種以上の式（1）で表される以下の核剤であって、式中、

i) 中心Aは窒素原子およびリン原子よりなる群から選択された单一原子；またはAは非置換のまたは置換された、単環式または縮合された5もしくは6員複素環式芳香族または非芳香族環であって、該環は炭素原子と、窒素原子、硫黄原子もしくは酸素原子のような原子の1つ以上またはそれらの組合せを含む環でありならびに

ii) 各々の場合に同じであり、アミドまたは尿素よりなる部分B；あるいは各々の場合に同じでなくかつ少なくとも2つのアミド、ならびにエステルおよび尿素よりなる群から選択された少なくとも1つの部分よりなる部分B；あるいは各々の場合同じでなくかつ少なくとも2つの尿素、ならびにエステルおよびアミドよりなる群から選択された少なくとも1つの部分よりなる部分B、

iii) xは3を表し；yは整数0または1を表し；zは整数0または1を表し；mは整数1または2を表す。

#### 【0041】

#### 【実施例】

式（1）で表される化合物は公知の反応条件下で文献（例えばGeorg Thieme, Stuttgart 刊の Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [有機化学の方法] のような標準的な業績）に記載された、それ自体よく知られた方法によつて製造できる。これらの反応を行うことにおいて、本明細書では特に言及しないそれ自体よく知られた変形の利点を採用することも可能である。出発物質はまた、望ましい場合には、反応混合物からそれを単離することなく、しかし直ちにそれらをさらに式（1）で表される化合物まで反応させてその場で形成することも可能である。

#### 【0042】

本発明に関する化合物は以下に示す実施例によって説明される。m. p. = 種々の化合物の融点を示す。前記または以降の記載において、パーセントは重量に

基づき、全ての温度はセ氏、℃で示される。「慣用の仕上げ」は水を添加し、沈殿物をろ過し、有機溶媒で抽出し、および／または結晶化および／またはクロマトグラフィにより生成物を精製することを意味する。

### 【0043】

#### 実施例A

4.05 g (10.2ミリモル) の3, 4-ビス(オクチルオキシ)安息香酸クロリドおよび0.5 g の乾燥LiClを不活性雰囲気下、50 ml の乾燥NMPおよび5 ml の乾燥ピリジンに加え、5℃に冷却した。0.99 g (3.4ミリモル) のトリス(4-アミノフェニレン)アミンを添加した。反応混合物を75℃に加熱した。2時間後、反応混合物を500 ml の蒸留水に添加した。沈殿物はろ過により除去した。慣用の仕上げによりトリス[3, 4-ビス(オクチルオキシ)フェニレン-カルボニルイミノ-1, 4-フェニレン]アミン(表I、No. I-7)を得た。m. p. 229℃。

### 【0044】

以下の化合物が同様に製造できる。

トリス[3, 4-ビス(デシルオキシ)フェニレン-カルボニルイミノ-1, 4-フェニレン]アミン(化合物I-1) : m. p. 211℃。

トリス[3, 4-ビス(ノニルオキシ)フェニレン-カルボニルイミノ-1, 4-フェニレン]アミン(化合物I-2) : m. p. 219℃。

トリス[3, 4, 5-トリス(エチルオキシ)フェニレン-カルボニルイミノ-1, 4-フェニレン]アミン(化合物I-3) : m. p. 258℃。

トリス[シクロペンチル-カルボニルイミノ-1, 4-フェニレン]アミン(化合物I-4) : m. p. 270℃。

トリス[シクロヘキシリ-カルボニルイミノ-1, 4-フェニレン]アミン(化合物I-5) : m. p. 276℃。

トリス[3-シクロヘキシリプロピレン-カルボニルイミノ-1, 4-フェニレン]アミン(化合物I-6) : m. p. 238℃。

トリス[シクロヘキシリメチレン-カルボニルイミノ-1, 4-フェニレン]アミン(化合物I-8) : m. p. 335℃。

トリス [フェニルカルボニルイミノ-1, 4-フェニレン] アミン (化合物I-9) : m. p. 198°C。

#### 【0045】

##### 実施例B

1. 76 g (12.0ミリモル) のシクロヘキサンカルボン酸クロリドおよび0.5 g の乾燥LiClを不活性雰囲気下、50 ml の乾燥NMP および5 ml の乾燥ピリジンに加え、5°Cに冷却した。0.40 g (3.0ミリモル) の2, 4, 6-トリアミノトルエンを添加した。反応混合物を75°Cに加熱した。2時間後、反応混合物を500 ml の蒸留水に添加した。沈殿物はろ過により除去した。慣用の仕上げにより2, 4, 6-(シクロヘキサンカルボニルイミノ)トルエン (表I、No. I I - 7) を得た。m. p. 199°C。

#### 【0046】

##### 実施例C

1. 75 g (10.0ミリモル) の4-シクロヘキシルフェニルアミンおよび0.5 g の乾燥LiClを不活性雰囲気下、50 ml の乾燥NMP および5 ml の乾燥ピリジンに加え、5°Cに冷却した。0.80 g (3.0ミリモル) の1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸クロリドを添加した。反応混合物を75°Cに加熱した。2時間後、反応混合物を500 ml の蒸留水に添加した。沈殿物はろ過により除去した。慣用の仕上げにより1, 3, 5-(シクロヘキシル-1, 4-フェニレンイミノカルボニル)ベンゼン (表I、No. I I I - 2) を得た。m. p. 317°C。

#### 【0047】

以下の化合物は同様に製造された。

1, 3, 5-(4-t-ブチルフェニレンイミノカルボニル)ベンゼン (化合物I I I - 1)、m. p. ; 358°C;

1, 3, 5-(4-ヘキシルオキシフェニレンイミノカルボニル)ベンゼン (化合物I I I - 3)、m. p. ; 80°C;

1, 3, 5-(n-ブチルイミノカルボニル)ベンゼン (化合物I I I - 4)、m. p. ; 219°C;

1, 3, 5-（フェニルイミノカルボニル）ベンゼン（化合物III-5）、m.p. ; 311°C;

[0048]

## 実施例D

実施例D  
3.00 g . 3% のトリス(4-アミノフェニレン)アミンお  
の酸性を不活性化、70 ml の乾燥 N<sub>2</sub> および 1  
0 ml の乾燥エタノールを加えました。4.30 g (3.6 ミリモル)  
のフェニルメチルカルバメートを、ナットをした。反応物を 7.5 ml

用語

8

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE

トリス「シ

VII -

165

## 実施例E

1. 89 g (

リスミンおよび

1134

卷之三

### ）の3-メチル

した。反応混合

異物を含む過によ

卷之三

ユーレカノム

を得た。m. 1

### 以下の化合物

トリス「フェ・

$$\lambda = m - n$$

558

100

## 実施例F

1. 89 g (15.0ミリモル) の 2, 4-ジアミノ-6-ヒドロキシピリミジンおよび 0.1 g の乾燥 L i C I を不活性雰囲気下、130 ml の乾燥 NMP および 25 ml の乾燥ピリジンに加え、5℃に冷却した。8.06 g (55.0 ミリモル) のシクロヘキサンカルボン酸クロリドを添加した。反応混合物を 75 ℃に加熱した。2 時間後、反応混合物を 400 ml の冷蒸留水に添加した。沈殿物はろ過により除去した。慣用の仕上げにより 2, 4-ビス [シクロヘキシリカルボニルイミノ] - 6 - [シクロヘキシリカルボニルオキシ] ピリミジン (表 I 、No. VI) を得た。m. p. : 225℃。

## 【0051】

## 実施例 G

1. 40 g (5.8ミリモル) の 3, 5-ジアミノ安息香酸-4-メチルフェニルエステルを不活性雰囲気下、30 ml の乾燥 NMP および 1.3 ml の乾燥ピリジンに加え、5℃に冷却した。2. 16 g (14.0ミリモル) のフェニルアセチルクロリドを添加した。反応混合物を 90℃に加熱した。2 時間後反応混合物を 400 ml の冷蒸留水に添加した。沈殿物をろ過により除去した。慣用の仕上げにより 3, 5-ビス [ベンジルカルボニルイミノ] 安息香酸-4-メチルフェニルエステル (表 I 、No. VII) を得た。m. p. : 212℃。

## 【0052】

## 実施例 H

1. 5 g (9.8ミリモル) の 3, 5-ジアミノ安息香酸-3, 5-ジメチルフェニルアミドを不活性雰囲気下、30 ml の乾燥 NMP に加え、5℃に冷却した。2. 70 g (21.6ミリモル) のシクロヘキシリソシアネートを添加した。反応混合物を 75℃に加熱した。4. 5 時間後反応混合物を 300 ml の冷蒸留水に添加した。沈殿物をろ過により除去した。慣用の仕上げにより 3, 5-ビス [シクロヘキシリイミノカルボニルイミノ] 安息香酸-3, 5-ジメチルフェニルアミド (表 I 、No. VII) を得た。m. p. : 295℃。

## 【0053】

## I. 一般的方法

## A. 混合法 A

約20mg(1重量%)の粉末化添加剤を約2gの粉末化アイソタクチックポリプロピレンに添加し、そして100mlのp-キシリレン(Aldrich Chemical Co.)の入ったフラスコ内において120℃で約1時間還流した。次いで、該フラスコを室温まで冷却した。混合物をさらに液体窒素で冷却し、そして減圧下室温にて凍結乾燥させ粉末化ポロプロピレン-添加剤混合物を得た。そのままのポリプロピレンもまた同様に処理して参照用対照試料を得た。

#### 【0054】

##### B. 混合法B-1

約50mg(1重量%)の粉末化添加剤を約4.95gの粉末化アイソタクチックポリプロピレン(Aldrich Chemical Co.)に添加し、タンブルミックスし、  
図4に示さない限り、この混合物の一部を220℃に約5ないし10分間加熱し、次いで室温まで冷ました。ポリプロピレンのみを同様に処理してプランク対照試料を製造する。添加剤の添加は他に記載しない限り1重量%である。

#### 【0055】

##### C. 混合法B-2

約91gの粉末化アイソタクチックポリプロピレン(Aldrich Chemical Co.)または少量のエチレンコモノマーを含むアイソタクチックポリプロピレンのコポリマー(ELF-Atochem)に、90mg(0.15重量%)の粉末化添加剤を添加し、ガラス容器中で24時間タンブルミックスした。この混合物の一部を230℃で小規模実験室用二本スクリュー、再循環押出機中で、約10分間配合し、次いで室温にて収集した。ポリプロピレンのみを同様に処理してプランク対照試料を製造した。

#### 【0056】

##### C. 示差走査熱量法(DSC)

乾燥窒素雰囲気で作動するパーキン-エルマー(Perkin-Elmer)DSC装置(モデルDSC 7)を、標準的な方法に従い、種々の混合物および対照試料の結晶化挙動の分析に使用した。試料の約5ないし10mgをアルミニウムカップ中に密封し130℃ないし230℃に10℃/分の割合で加熱し、220℃で5

分間、および次いで10℃／分の割合で50℃まで冷却した。結晶化ピーク温度( $T_c$ )として示されたデータは冷却の際に記録されたサーモグラムにおける発熱のピーク温度である。

#### 【0057】

#### D. 热重量分析(TGA)

窒素下で作動する自動化ネッシェ(Netzsch) TGA装置(STA 409)を選択された試料の热安定性の分析のために使用した。約10mgの試料を酸化アルミニウムルツボに入れそして50℃ないし640℃まで、10℃／分の割合で加熱した。

#### 【0058】

#### E. 光学顕鏡法

選択した試料を、210℃での圧縮成形および次いで10℃／分の割合での冷却により、溶融物からフィルムを形成することにより製造する。これらの試料は透過光中、直交ニコル下、偏光光学顕微鏡(ライツラボールルックス(Leitz Laborlux) 12-Pol)で検査した。

#### 【0059】

#### I I . 実施例の記載

##### 実施例1

トリス[3,4-ビス(デシルオキシ)フェニレン-カルボニルイミノ-1,4-フェニレン]アミン(表1の化合物I-1)(1重量%)を、前記混合法Aを用いてポリプロピレンと混合した。そのままのポリプロピレン参照試料と上記混合物の両方を示差走査熱量法で分析する。混合物の結晶化ピーク温度はそのままの対照試料の結晶化ピーク温度よりも12.4℃高い。

#### 【0060】

以下においては、本発明による混合物と対照試料の結晶化温度の、この違いは $\Delta T$ に示され、それは本実施例では12.4℃に等しい。

#### 【0061】

##### 実施例2

表1中の化合物I-6(1重量%)を、混合法Bを使用してポリプロピレンと

混合した。そのままのポリプロピレン参照試料と前記混合物の両方を示差走査熱量法で分析した。 $\Delta T = 13.0^\circ\text{C}$

### 【0062】

#### 実施例3

ポリプロピレンと混合された種々の化合物について、混合法A（化合物I-1およびI-2）または

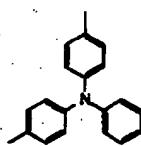
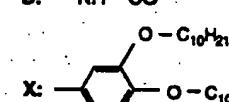
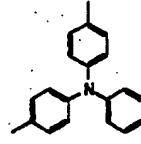
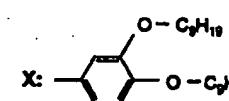
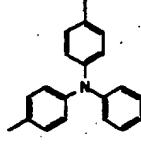
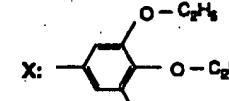
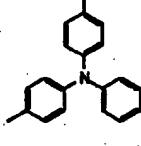
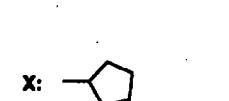
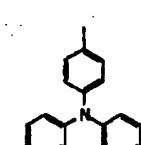
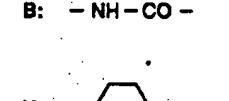
混合法B（B1：化合物I-3, I-6, I-8, I-9, II-1, III-1, III-2, III-3, III-4およびIII-5；B2：化合物I-4, I-5, I-7, IV-1, IV-2, V-1, V-2, VI, VII, VIII）

を使用して実施例1および2を繰り返す。以下の表1はDSCを使用して測定された結果をまとめる。

### 【0063】

#### 【表3】

表 1

No.	中心: A	置換基	$\Delta T [^{\circ}\text{C}]$
ポリプロピレン参照試料		なし	0,0
I-1		B: -NH-CO- X:  X': - B': - $x+y+z=3$	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  12,4
I-2		B: -NH-CO- X:  X': - B': - $x+y+z=3$	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  12,2
I-3		B: -NH-CO- X:  X': - B': - $x+y+z=3$	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  6,8
I-4		B: -NH-CO- X:  X': - B': - $x+y+z=3$	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  17,0
I-5		B: -NH-CO- X:  X': - B': - $x+y+z=3$	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  19,0

〔0064〕

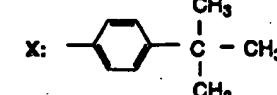
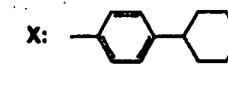
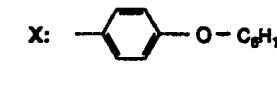
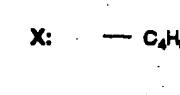
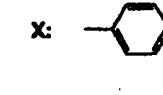
【表4】

表 I(続き):

No.	中心:A	置換基	$\Delta T [^{\circ}\text{C}]$
I-6		B: -NH-CO- X: -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - X': - B': -	m = 1 x = 3 y = 0 z = 0 $13,0$ $x + y + z = 3$
I-7		B: -NH-CO- X: -CH <sub>2</sub> - X': - B': -	m = 1 x = 3 y = 0 z = 0 $15,0$ $x + y + z = 3$
I-8		B: -NH-CO- X: -CH <sub>2</sub> - X': - B': -	m = 1 x = 3 y = 0 z = 0 $15,4$ $x + y + z = 3$
I-9		B: -NH-CO- X: X': - B': -	m = 1 x = 3 y = 0 z = 0 $14,3$ $x + y + z = 3$
II-1		B: -NH-CO- X: X': - B': -	m = 1 x = 3 y = 0 z = 0 $7,1$ $x + y + z = 3$

【表5】

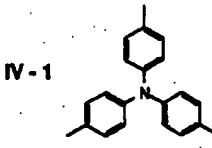
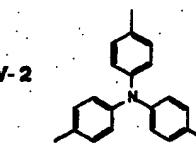
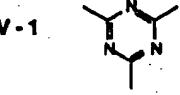
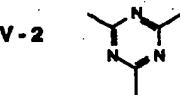
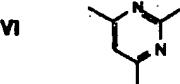
表 I(続き):

No.	中心:A	置換基	$\Delta T [^{\circ}\text{C}]$
III-1		B: $-\text{CO}-\text{NH}-$ X: 	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  $x + y + z = 3$
III-2		B: $-\text{CO}-\text{NH}-$ X: 	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  $x + y + z = 3$
III-3		B: $-\text{CO}-\text{NH}-$ X: 	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  $x + y + z = 3$
III-4		B: $-\text{CO}-\text{NH}-$ X: 	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  $x + y + z = 3$
III-5		B: $-\text{CO}-\text{NH}-$ X: 	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  $x + y + z = 3$

【0066】

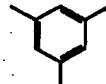
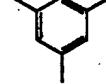
【表6】

表 I(続ぎ):

No.	中心:A	置換基	$\Delta T [^{\circ}\text{C}]$
IV-1		B: -NH-CO-NH- X: -C6H5 X': - B': - $x=3$ $y=0$ $z=0$ $x+y+z=3$	m = 1 5.4
IV-2		B: -NH-CO-NH- X: -C6H5 X': - B': - $x=3$ $y=0$ $z=0$ $x+y+z=3$	m = 1 4.8
V-1		B: -NH-CO- X: -C6H5-CH3 X': - B': - $x=3$ $y=0$ $z=0$ $x+y+z=3$	m = 1 4.8
V-2		B: -NH-CO- X: -C6H5 X': - B': - $x=3$ $y=0$ $z=0$ $x+y+z=3$	m = 1 4.3
VI		B: 2x -NH-CO- 1x -O-CO- X: -C6H5 X': - B': - $x=3$ $y=0$ $z=0$ $x+y+z=3$	m = 1 5.3

【表7】

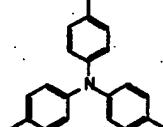
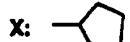
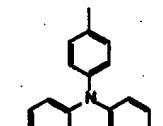
表 I(続き):

No.	中心:A	置換基	$\Delta T [^{\circ}\text{C}]$
VII		B: $2x -\text{NH}-\text{CO}-$ B: $1x -\text{CO}-\text{O}-$  X: $2x -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ X: $1x -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$  X': -      B': - $x+y+z=3$	$m=1$  $x=3$ $y=0$ $z=0$  <b>4.1</b>
VIII		B: $2x -\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ B: $1x -\text{CO}-\text{NH}-$  X: $2x -\text{C}_6\text{H}_11-$ X: $1x -\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$  X': -      B': - $x+y+z=3$	$m=1$  $x=3$ $y=0$ $z=0$  <b>3.5</b>

【0068】

【表8】

表 II:

No.	中心:A	置換基	$\Delta T [^{\circ}\text{C}]$
ポリプロピレン/エチレン コポリマー参照試料		なし	0.0
I-4		B: -NH-CO- X: 	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  $x + y + z = 3$
I-5		B: -NH-CO- X: 	m = 1  x = 3 y = 0 z = 0  $x + y + z = 3$

## 【0069】

## 実施例4

そのままの、核剤を含まないポリプロピレンと1重量%のトリス[3,4-ビス(デシルオキシ)フェニレンカルボニルイミノ-1,4-フェニレン]アミン(表1の化合物I-1)を含むポリプロピレンのフィルムを210°Cで圧縮成形し、次いで10°C/分の割合で冷却しそして104°Cで結晶化させた。図1は核剤を含まないポリプロピレンの光学顕微鏡写真である。図2は1重量%の化合物I-1を含むアイソタクチックポリプロピレンの顕微鏡写真である。同じ倍率で取られた2つの光学顕微鏡写真間の比較は、添加剤を含む上記ポリプロピレンフィルムに対する球晶の大きさが、そのままの参考ポリプロピレンに対するそれよりも約50%以下であることを示し、それは添加剤の造核能力を示し、前者の疊り度を減少させる原因である。

## 【0070】

## 実施例5

熱重量分析（TGA）は表1の化合物I-5（曲線3）およびI-7（曲線2）およびMild3988（曲線1）について窒素下で行われた。図3は、本発明による化合物の高められた熱安定性を示すそれらの各TGA曲線を表す。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、核剤を含まないアイソタクチックポリプロピレンのフィルムの光学顕微鏡写真である。

【図2】

図2は、0.75重量%の核剤であるトリス[3,4-ビス(デシルオキシ)フェニレン-カルボニルイミノ-1,4-フェニレン]アミンを含むアイソタクチックポリプロピレンのフィルムの光学顕微鏡写真である。

【図3】

図3は本発明による化合物の高められた熱安定性を示す、窒素下で表中の化合物I-5（3）および化合物I-7（2）およびMild3988（1）について行われた熱重量分析（TGA）記録のグラフである。

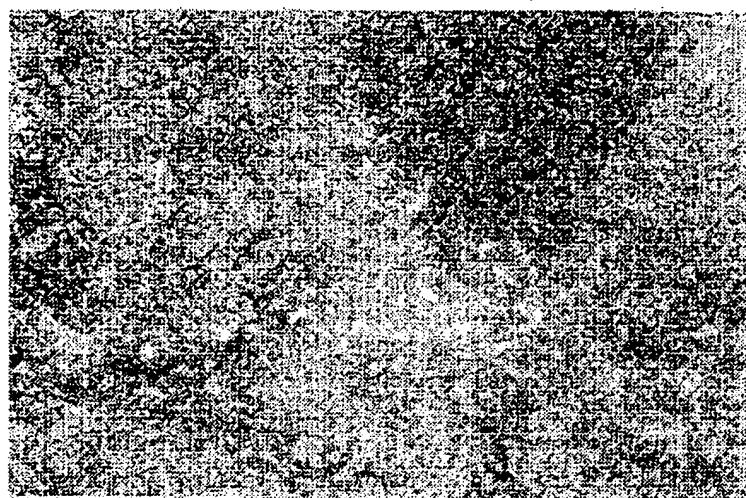
【図1】

Figure 1

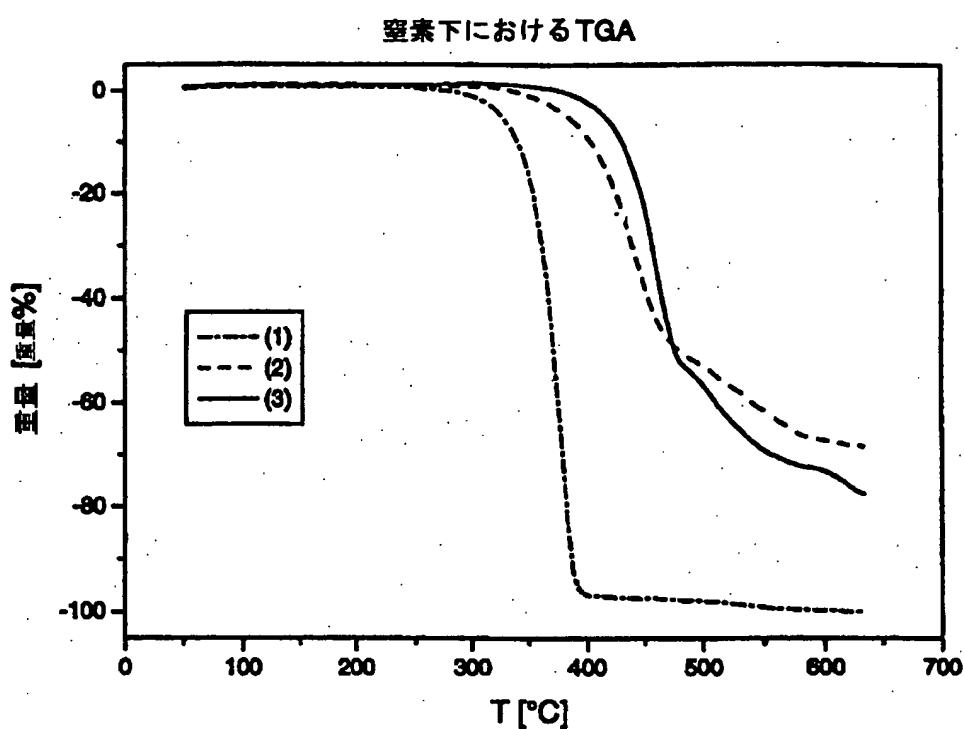


【図2】

Figure 2



【図3】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Int'l. Application No PCT/EP 99/01429
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08K5/00 C08K5/12 C08K5/20 C07C69/017		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08K C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 788 428 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 25 June 1997 (1997-06-25) page 9, line 35; claim 1	1-3,5,8, 9,11 1-4,8,9, 11
Y	JP 60 252655 A (MITSUBISHI YUKA KK) 13 December 1985 (1985-12-13) the whole document ---	1-4,8,9, 11 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  7 October 1999	Date of mailing of the international search report  12.10.99	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 3010 Patentbox 2 NL - 2280 MV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018	Authorized officer  Devriese, K	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (Jul 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: International Application No:  
PCT/EP 99/01429

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 24, 9 December 1996 (1996-12-09) Columbus, Ohio, US; abstract no. 309830, XP002073173 abstract & YASUDA, Y. ET AL.: "4,4',4''," ADV.MATER., vol. 8, no. 9, 1996, pages 740-741.	1-4,8,9, 11
X	---	10
Y	DATABASE BEILSTEIN [Online] Ref. 1646400, Comp. Reg. No. 1989871, XP002073174 & JOURNAL ISOSHIMA,NPKZAZ, NIPPON KAGAKU ZASSHI,77,1956,422,431 abstract	1-4,8,9, 11
Y	---	
Y	DATABASE BEILSTEIN [Online] Ref. 279234, comp. Reg. No. 2030045, XP002073175 & Alekseeva,L.A. et al., J. ORG. CHEM. USSR (ENGL. TRANSL.), 10, 1974, 1063-1068 abstract	1-4,8,9, 11
Y	---	
Y	DATABASE BEILSTEIN [Online] Ref. 1985261, Comp. Reg. No. 2489023, XP002073176 & Rosenmund, Lohfert, Chem. Ber. 61, 1928, 2697 abstract	1-4,8,9, 11
Y	---	
Y	DATABASE BEILSTEIN [Online] Ref. 2029913, Comp. Reg. No. 3455889, XP002073177 & David, Imer, Bull.Soc.Chim.Fr.,1953,183 abstract	1-4,8,9, 11
Y	---	
Y	DATABASE BEILSTEIN [Online] Ref. 5818304, Comp. Reg. No. 6557393 and 6558299, XP002073178 & Takenada et al. Mol. Cryst.Liq. Cryst.111,1984,227-236 abstract	1-4,8,9, 11
Y	---	
Y	DATABASE BEILSTEIN [Online] Ref. 5881807, Comp. Reg. No. 6885534 and 6886402, XP002073179 & AKOPOVA, ET AL. J.GEN.CHEM.USSR (ENGL) 57,1987,570-574 abstract	1-4,8,9, 11
	---	
	-/-	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.  
PCT/EP 99/01429

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Description of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE BEILSTEIN [Online] REF. 6046315, COMP. REG. NO. 7649924, XP002073180 &PARMAR ET AL. B10ORG.MED.CHEM.LETT,6,19,1996,2269-2274 abstract	1-4,8,9, 11
Y	US 4 294 747 A (SU TIEN-KUEI) 13 October 1981 (1981-10-13) cited in the application column 2, line 29-60; claim 1	1-4,8,9, 11
X	US 5 278 216 A (ASANUMA TADASHI ET AL) 11 January 1994 (1994-01-11) cited in the application column 4, line 21-41; claim 1	1,11
Y	US 3 367 926 A (VOEKS JOHN F) 6 February 1968 (1968-02-06) cited in the application claim 1; tables 2-8	1-4,8,9, 11
X	EP 0 278 409 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 17 August 1988 (1988-08-17) page 4, line 40-50; claim 1	1-12
X	GB 2 310 860 A (EASTMAN KODAK CO) 10 September 1997 (1997-09-10) page 8, line 1 -page 9, line 40; claim 1	1-7,9,12

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/EP 99/01429
<b>Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)</b>		
<p>This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(e) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</li>     <li>2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:</li>     <li>3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</li> </ol>		
<b>Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)</b>		
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:</p> <p style="text-align: center;">see additional sheet</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.</li> <li>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.</li> <li>3. <input checked="" type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</li> </ol> <p style="text-align: center;">I-9,11 with A=C and B=ester-group; I-12 with A=N</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</li> </ol>		
<p><b>Remark on Protest</b></p>		<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. <input checked="" type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP 99/01429

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SAV 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

## 1. Claims: 1-9,11 (partially)

## Searched:

I.1 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is an ester-group

## 2. Claims: 1-9,11

## Not searched

I.2 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is a thioester-group

## 3. Claims: 1-9,11

## Not searched

I.3 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is an ether-group

## 4. Claims: 1-9,11

## Not searched

I.4 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is a thicether-group

## 5. Claims: 1-9,11

## Not searched

I.5 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is a ketone-group

## 6. Claims: 1-9,11

## Not searched

I.6 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is a prim. or sec. amine-group

## 7. Claims: 1-9,11

## Not searched

International Application No. PCT/EP 99/01429

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SA/ 210

I.7 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is an amide group

## 8. Claims: 1-9,11

Not searched

I.8 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is an imide group

## 9. Claims: 1-9,11

Not searched

I.9 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is an imine-group

## 10. Claims: 1-9,11

Not searched

I.10 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is an azo-group

## 11. Claims: 1-9,11

Not searched

I.11 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is an urea-group

## 12. Claims: 1-9,11

Not searched

I.12 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is a urethane group

## 13. Claims: 1-9,11

Not searched

I.13 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is a thiourethane group

## 14. Claims: 1-9,11

International Application No. PCT/EP 99/01429

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Not searched  
I.14 Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is carbon and B is a sulfonamide-group

15. Claims: 1-11, 12

Not searched  
II Claims 1-9,11,12 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is nitrogen and claim 10.

16. Claims: 1-9,11,12

Not searched  
III Claims 1-9,11,12 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is phosphorous

17. Claims: 1-9,11

Not searched  
IV Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is boron

18. Claims: 1-9,11

Not searched  
V Claims 1-9,11 with respect to compounds according to formula 1 with respect to A is silicon

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No.  
PCT/EP 99/01429

Patient document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 6780428	A	25-06-1997	JP 9278991 A	28-10-1997	
JP 60252655	A	13-12-1985	NONE		
US 4294747	A	13-10-1981	AT 380262 B AT 474480 A AU 533775 B AU 6257280 A CH 645910 A DE 3035682 A DK 401080 A FR 2455762 A GB 2061290 A,B IE 50315 B IT 1128566 B LU 82796 A NL 8005331 A,B, NZ 195047 A BE 885341 A CA 1153845 A JP 1395715 C JP 56103242 A JP 61056253 B	12-05-1986 15-09-1985 08-12-1983 09-04-1981 31-10-1984 09-04-1981 25-03-1981 27-03-1981 13-05-1981 02-04-1986 28-05-1986 04-06-1981 26-03-1981 23-11-1982 23-03-1981 13-09-1983 24-08-1987 18-08-1981 01-12-1986	
US 5278216	A	11-01-1994	CA 2030532 A,C DE 69024442 D DE 69024442 T EP 0419677 A ES 2081368 T WO 9012843 A KR 9409846 B AU 622538 B AU 5358590 A AU 5433090 A CA 2030807 C CA 2030807 A DE 69017206 D DE 69017206 T EP 0466926 A ES 20790319 T WO 9012057 A WO 9012839 A KR 9310654 B US 5232992 A JP 3054238 A	19-10-1990 08-02-1996 01-08-1996 03-04-1991 01-03-1996 01-11-1990 02-06-1994 09-04-1992 05-11-1990 16-11-1990 12-09-1995 12-10-1990 30-03-1995 12-10-1995 22-01-1992 01-06-1995 18-10-1990 01-11-1990 05-11-1993 03-08-1993 08-03-1991	
US 3367926	A	06-02-1968	NONE		
EP 0278409	A	17-08-1988	JP 8026192 B JP 63193944 A JP 1090238 A JP 2118293 C JP 8013911 B CA 1318425 A DE 3884002 D DE 3884002 T US 5030682 A	13-03-1996 11-08-1988 06-04-1989 06-12-1996 14-02-1996 25-05-1993 21-10-1993 21-04-1994 09-07-1991	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members			In. National Application No. PCT/EP 99/01429
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2310860 A	10-09-1997	US 5780545 A DE 19709252 A	14-07-1998 30-10-1997

Form PCT/ISA/210 (patent family entries) (July 1992)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ , CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), E A(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ , TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB , BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, G M, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE , KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, M X, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE , SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW		
F ターム(参考)	4F071 AA14 AA14X AA15 AA15X AA20 AA20X AA21 AA21X AA22 AA22X AA29 AA29X AA40 AA40X AA43 AA43X AA44 AA44X AA45 AA45X AA46 AA46X AA50 AA50X AA51 AA51X AA54 AA54X AA56 AA56X AA63 AA63X AA69 AA69X AC01 AC02 AC12 AC13 AC15 AC19 AE22 AF14 AF30 AF45 AH04 AH05 AH06 AH12 BA01 BB05 BB06 BC01 BC05 BC06 4J002 BB001 BB021 BB111 BB151 BB171 BB181 BE021 CB001 CF031 CF041 CF051 CF061 CF071 CF081 CG011 CH021 CH071 CL001 CL011 CL031 CN021 EA006 EN056 EP016 ER006 EU136 EU186 FD206 GG01 GG02 GH00 GK01 GQ00 4J038 CB001 CE021 DD001 DE001 DF001 DH001 DK001 JB07 JB13 JB24 JB33 JB36 KA00 NA01 NA11		